

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平7-331059

(43)【公開日】

平成7年(1995)12月19日

## Public Availability

(43)【公開日】

平成7年(1995)12月19日

## Technical

(54)【発明の名称】

熱可塑性樹脂組成物およびそれからなるフィルム

(51)【国際特許分類第6版】

C08L 75/06 NGG

C08J 5/18 CFF

C08L 53/02 LLZ

【請求項の数】

2

【出願形態】

OL

【全页数】

7

## Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-121153

(22)【出願日】

平成6年(1994)6月2日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 3 31 059

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) December 19 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) December 19 days

(54) [Title of Invention]

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND  
FILM WHICH THEN BECOMES

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 75/06 NGG

C08J 5/18 CFF

C08L 53/02 LLZ

[Number of Claims]

2

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

7

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6 - 121153

(22) [Application Date]

1994 (1994) June 2 days

## Parties

## Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000001085

【氏名又は名称】

株式会社クラレ

【住所又は居所】

岡山県倉敷市酒津1621番地

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000001085

[Name]

KURARAY CO. LTD. (DB 69-053-6750 )

[Address]

Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1

## Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

尾下 竜也

【住所又は居所】

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) [Inventor]

[Name]

Oshita Tatsuya

[Address]

Inside of Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1  
Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750 )

(72)【発明者】

【氏名】

石黒 通裕

【住所又は居所】

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) [Inventor]

[Name]

Ishiguro Yutaka

[Address]

Inside of Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1  
Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750 )

(72)【発明者】

【氏名】

平井 広治

【住所又は居所】

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) [Inventor]

[Name]

Hirai Hiroharu

[Address]

Inside of Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1  
Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750 )

## Abstract

(57)【要約】

【目的】

熱可塑性ポリウレタンと同程度の優れた弾性回復性、強度および柔軟性を有し、製膜安定性にも優れた熱可塑性ポリウレタン系樹脂組成物を提供する。

【構成】

(A)特定の熱可塑性ポリウレタンおよび(B)特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共

(57) [Abstract]

[Objective]

It possesses elastic recovery、 intensity and flexibility where thermoplastic polyurethane and same extent are superior, it offers thermoplastic polyurethane resin composition which is superior even in film manufacture stability.

[Constitution]

(A ) Specific thermoplastic polyurethane and (B ) it is a thermoplastic resin composition [(A ) / weight ratio=60/40 or

重合体からなる熱可塑性樹脂組成物[(A)/(B)の重量比=60/40以上]である。

(A)は2-メチル-1,3-プロパンジオール成分をジオール成分として含有する数平均分子量1000~6000のポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤とを反応させて得られたポリウレタンである。

(B)は、芳香族ビニル成分含有率が5~50重量%、MFR(200 deg C, 5kg)が30以下の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体である。

#### Claims

##### 【特許請求の範囲】

##### 【請求項1】

熱可塑性ポリウレタンおよび芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物において、熱可塑性ポリウレタン/芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の重量比が60/40以上であり、該熱可塑性ポリウレタンが、2-メチル-1,3-プロパンジオール成分をジオール成分として含有する数平均分子量1000~6000のポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られる硬度(JIS-A)90以下のポリウレタンであり、かつ該芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体が、芳香族ビニル化合物成分含有率5~50重量%、メルトフローレート(200 deg C, 5kg)30以下の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

##### 【請求項2】

請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルム。

#### Specification

##### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【産業上の利用分野】

本発明は特定の熱可塑性ポリウレタンと特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物および該樹脂組成物からなるフィルムに関する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は弾性回復性、強伸度、耐熱性、柔軟性および製膜性に優れる。

greater of (B)) which of the specific consists aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer.

(A) 2-methyl-1, 3-propanediol component is polyester diol, organic diisocyanate of number-average molecular weight 1000~6000 which it contains as the diol component and polyurethane which reacting, acquires chain extender.

As for (B), aromatic vinyl ingredient content 5 - 50 weight%, MFR (200 deg C, 5 kg) is aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer of 30 or below.

##### [Claim(s)]

##### [Claim 1]

weight ratio of thermoplastic polyurethane/aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer being 60/40 or greater in thermoplastic resin composition which consists of thermoplastic polyurethane and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, said thermoplastic polyurethane, 2-methyl-1, 3-propanediol component the polyester diol, organic diisocyanate and chain extender of number-average molecular weight 1000~6000 which it contains as diol component reacting, hardness which is acquired (JIS-A) with polyurethane of 90 or below, at same time said aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, aromatic vinyl compound ingredient content 5~50 weight%, melt flow rate (200 deg C, 5 kg) it is a aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer of 30 or below and thermoplastic resin composition which densely is made feature.

##### [Claim 2]

film, which consists of thermoplastic resin composition which is stated in Claim 1

##### [Description of the Invention]

##### [0001]

##### [Field of Industrial Application]

this invention regards specific thermoplastic polyurethane and thermoplastic resin composition which consists of specific aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer and film which consists of the said resin composition.

thermoplastic resin composition of this invention is superior in elastic recovery, tenacity, heat resistance, flexibility and the film manufacturability.

本発明のフィルムは、該樹脂組成物の特長を効果的に発揮し、伸縮性フィルムとして有用である。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性ポリウレタンは、弾性回復性、強伸度、柔軟性等において優れた性能を有する反面、比較的高価な樹脂である。

一方、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、エチレン/アクリル酸メチルコポリマー等のポリオレフィン系樹脂や、ポリスチレン等の芳香族ビニル化合物系樹脂は熱可塑性ポリウレタンに比較して安価である。

そこで、熱可塑性ポリウレタンの優れた性質を保持した熱可塑性樹脂素材を安価に取得する目的で、熱可塑性ポリウレタンにポリオレフィン系樹脂や芳香族ビニル化合物系樹脂をブレンドすることが試みられている。

【0003】

しかしながら、熱可塑性ポリウレタンとポリオレフィン系樹脂や芳香族ビニル化合物系樹脂とは非相溶性であり、両者を単純にブレンドした場合、分散状態が良くない。

そのためか、熱可塑性ポリウレタンとポリオレフィン系樹脂や芳香族ビニル化合物系樹脂との樹脂組成物をフィルム成形に供した場合には、製膜安定性が低く、薄膜化が困難であるという問題がある。

この薄膜化の困難性は、熱可塑性ポリウレタンが柔軟な場合に特に顕著となる。

また、熱可塑性ポリウレタンとポリオレフィン系樹脂や芳香族ビニル化合物系樹脂との樹脂組成物から得られたフィルムにおいても、弾性回復性、強度、柔軟性等の性能が不十分になる問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的の一つは、熱可塑性ポリウレタンと他の熱可塑性樹脂からなり、該熱可塑性ポリウレタンが有する優れた弾性回復性、耐熱性および強伸度を保持し、かつ製膜安定性が高く、薄膜化が可能な熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、熱可塑性ポリウレタンと他の熱可塑性樹脂からなり、弾性回復

film of this invention shows feature of said resin composition in effective, it is useful as stretchability film.

【0002】

[Prior Art]

thermoplastic polyurethane while it possesses performance which is superior in elastic recovery, tenacity, flexibility etc, is expensive resin relatively.

On one hand, polyethylene, polypropylene, ethylene/vinyl acetate copolymer, ethylene/methyl acrylate copolymer or other polyolefin resin and polystyrene or other aromatic vinyl compound resin are inexpensive by comparison with thermoplastic polyurethane.

Then, with objective which acquires thermoplastic resin material which keeps property where thermoplastic polyurethane is superior in inexpensive, polyolefin resin and aromatic vinyl compound resin it blends in thermoplastic polyurethane, it is tried densely.

【0003】

But, when thermoplastic polyurethane and polyolefin resin and aromatic vinyl compound resin with immiscibility, both it blended to simple, dispersed form is not good.

Because of that, when of thermoplastic polyurethane and resin composition of polyolefin resin and the aromatic vinyl compound resin is offered to film molding, there is a problem that film manufacture stability is low, making thin film difficult.

difficulty of this making thin film, thermoplastic polyurethane in case of flexible especially becomes remarkable.

In addition, regarding film which is acquired of thermoplastic polyurethane and from resin composition of polyolefin resin and aromatic vinyl compound resin, there is a problem where elastic recovery, intensity, flexibility or other performance becomes insufficient.

【0004】

[Problems to be Solved by the Invention]

one of objective of this invention, it consists of thermoplastic polyurethane and the other thermoplastic resin, elastic recovery, heat resistance and tenacity where said thermoplastic polyurethane has and is superior are kept, at same time film manufacture stability is high, it is to offer thermoplastic resin composition where making thin film is possible.

In addition, it is to offer film where other objective of the this invention consists of thermoplastic polyurethane and other

性、耐熱性、強伸度および柔軟性に優れたフィルムを提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、上記目的の一つは、熱可塑性ポリウレタンおよび芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物において、熱可塑性ポリウレタン/芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の重量比が 60/40 以上であり、該熱可塑性ポリウレタンが、2-メチル-1,3-プロパンジオール成分をジオール成分として含有する数平均分子量 1000~6000 のポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られる硬度(JIS-A)90 以下のポリウレタンであり、かつ該芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体が、芳香族ビニル化合物成分含有率 5~50 重量%、メルトフローレート(200 deg C、5kg)30 以下の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供することにより達成される。

また本発明によれば、上記の他の目的は、上記熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムを提供することにより達成される。

[0006]

熱可塑性ポリウレタンは一般に、高分子ジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られるが、本発明においては、高分子ジオールとして、2-メチル-1,3-プロパンジオール成分、



をジオール成分として含有する数平均分子量 1000~6000 のポリエステルジオールを使用することが重要である。

[0007]

本発明で用いるポリエステルジオールは、ジオール成分の少なくとも一部として 2-メチル-1,3-プロパンジオール成分を有する。

ジオール成分として 2-メチル-1,3-プロパンジオール成分を有しないポリエステルジオールを使用する場合には、得られる熱可塑性ポリウレタンを上記芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体と混合し樹脂組成物を形成させても、得られる樹脂組成物は芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の分散粒子径が大きいいためか、弾性回復性および強度が不十

thermoplastic resin, is superior in the elastic recovery, heat resistance, tenacity and flexibility.

[0005]

[Means to Solve the Problems]

According to this invention, as for one of above-mentioned objective, weight ratio of thermoplastic polyurethane/aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer being 60/40 or greater in thermoplastic resin composition which consists of thermoplastic polyurethane and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, said thermoplastic polyurethane, 2-methyl-1, 3-propanediol component the polyester diol, organic diisocyanate and chain extender of number-average molecular weight 1000~6000 which it contains as diol component reacting, hardness which is acquired (JIS-A) with polyurethane of 90 or below, at same time said aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, aromatic vinyl compound ingredient content 5~50 weight%, melt flow rate (200 deg C, 5 kg) it is a aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer of 30 or below and it is achieved by offering thermoplastic resin composition which densely is made feature.

In addition according to this invention, above-mentioned other objective is achieved by offering film which consists of above-mentioned thermoplastic resin composition.

[0006]

thermoplastic polyurethane generally, reacting, is acquired polymer diol, organic diisocyanate and chain extender, but regarding to this invention, as polymer diol, 2-methyl-1, 3-propanediol component,



polyester diol of number-average molecular weight 1000~6000 which it contains as diol component is used is important densely.

[0007]

2-methyl-1, 3-propanediol component it possesses polyester diol which is used with this invention, the diol component as part at least.

When polyester diol which it does not possess 2-methyl-1, 3-propanediol component is used, thermoplastic polyurethane which is acquired is mixed with above-mentioned aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer as diol component and resin composition is formed, as for resin composition which is acquired dispersed particle diameter of aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer is large because, elastic recovery and intensity become the

分となり、また柔軟性においても劣り、好ましくない。

一般に、ジオール成分中の 2-メチル-1,3-プロパンジオール成分の割合が高いほど、得られる樹脂組成物における弾性回復性、強度および柔軟性が良好となる傾向があるので、ジオール成分の 20 モル%以上が 2-メチル-1,3-プロパンジオール成分であることが好ましく、40 モル%以上が 2-メチル-1,3-プロパンジオール成分であることがより好ましい。

【0008】

上記のように、本発明におけるポリエステルジオール中のジオール成分は、2-メチル-1,3-プロパンジオール成分と他のジオール成分とから構成されていてもよい。

2-メチル-1,3-プロパンジオール成分と共に含有されるジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール等の飽和脂肪族ジオールから誘導されるジオール成分が挙げられ、これらのジオール成分は 2 種類以上が含有されていてもよい。

これらの中でも、2-メチル-1,3-プロパンジオール成分に由来する効果が喪失されにくいことから、エチレングリコールおよび/または 1,4-ブタンジオールが好ましい。

さらに、本発明におけるポリエステルジオールには、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性を低下させない範囲内で、3 官能以上のポリオール成分が共存していてもよい。

3 官能以上のポリオール成分の含有量は、全ジオール成分に対して 5 モル%以下が好ましい。

【0009】

また、ポリエステルジオールをジオール成分とともに構成するジカルボン酸成分としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸などのジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体(例:エステル化物)から誘導されるジカルボン酸成分が挙げられる。

【0010】

本発明で使用されるポリエステルジオールの数平均分子量は、1000-6000 である。

insufficient, decoy, are not desirable in addition regarding flexibility.

Generally, extent whose 2-methyl-1, 3- propanediol component ratio in diol component is high, because there is a tendency where elastic recovery, intensity and flexibility in resin composition which is acquired become satisfactory, 20 mole % or more of diol component are 2-methyl-1, 3- propanediol component, it is desirable densely, 40 mole % or more are 2-methyl-1, 3- propanediol component, it is more desirable densely.

[0008]

As description above, diol component in polyester diol in this invention may be constituted 2-methyl-1, 3- propanediol component and from other diol component.

You can list diol component which is induced from for example ethyleneglycol, 1, 3- propanediol, 1, 2- propanediol, 1, 4- butanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 2- methyl-1,8-octanediol, 1,9-nonanediol or other saturated aliphatic diol with 2-methyl-1, 3- propanediol component as diol component which can be contained, these diol component may be contained 2 kinds or more.

From fact that effect which derives in 2-methyl-1, 3- propanediol component is difficult to lose, ethyleneglycol and/or 1, 4- butanediol is desirable even among these.

Furthermore, flexibility of thermoplastic resin composition which is acquired inside range which does not decrease, polyol component of trifunctional or greater to polyester diol in this invention, has been allowed to have coexisted.

As for content of polyol component of trifunctional or greater, 5 mole % or less are desirable vis-a-vis total diol component.

[0009]

In addition, for example glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, decanedicarboxylic acid, 2- methylsuccinic acid, 2- methyl adipic acid, 3- methyl adipic acid, 3- methylpentane two acid, 2- methyl octane diacid or other dicarboxylic acid or you can list dicarboxylic acid component which is induced from ester-forming derivative (Example: esterified compound) as dicarboxylic acid component which with diol component forms polyester diol.

[0010]

number-average molecular weight of polyester diol which is used with this invention is 1000 - 6000.

数平均分子量が 1000 未満の場合、得られるポリウレタンの低温柔軟性及び耐熱性が不十分となるため、得られる樹脂組成物は柔軟性等の性能が不十分となる。

一方、数平均分子量が 6000 を越えるとき、得られる熱可塑性樹脂組成物の押出成形時に熔融粘度が上昇する傾向が生じるなど、成形性が不十分となるため、好ましくない。

【0011】

本発明で使用するポリエステルジオールの製造法は特に限定されない。

したがって、ポリエステルジオールは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルの製造において用いられる公知の方法と同様の方法、すなわちエステル交換または直接エステル化とそれに続く熔融重縮合反応で製造することが可能である。

重縮合反応においては、チタン系、スズ系等の重縮合触媒を使用してもよい。

ただし、チタン系の重縮合触媒を使用した場合には、重縮合反応後、得られたポリエステルジオール中の重縮合触媒を失活させることが好ましい。

重縮合触媒を失活させることにより、得られた熱可塑性ポリウレタンが高温で熔融滞留している間に徐々に起こるハードセグメントとソフトセグメントのブロック性の低下が抑制されるので、樹脂組成物から熔融押出成形法で得られたフィルムにおいても熱可塑性ポリウレタンが当初有していた耐熱性、弾性回復性等の諸物性が有効に発揮される。

【0012】

ポリエステルジオール中の重縮合触媒を失活する方法としては、水との接触処理が好ましく、例えば、ポリエステルジオールに対し 1~4 重量%の水を加え、80~150 deg C で攪拌する方法、ポリエステルジオールに水蒸気を通しながら、100~150 deg C で攪拌する方法などを採用することができる。

また、一般にポリエステルの触媒失活に用いられているようなリン化合物の添加等によって、重縮合触媒の失活を行うこともできる。

【0013】

When number-average molecular weight is under 1000, because low temperature flexibility and heat resistance of the polyurethane which is acquired become insufficient, as for resin composition which is acquired flexibility or other performance becomes insufficient.

On one hand, when number-average molecular weight exceeds 6000, because tendency where the melt viscosity rises at time of extrusion molding of thermoplastic resin composition which is acquired such as occurs, moldability becomes insufficient, it is not desirable.

【0011】

production method of polyester diol which is used with this invention especially is not limited.

Therefore, as for polyester diol, method of being similar to known method which is used at time of producing polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate or other polyester. Namely it produces it is possible densely with melt condensation polymerization reaction which follows that with ester exchange or direct esterification.

Regarding condensation polymerization, it is possible to use titanium type, tin or other condensation catalyst.

However, when condensation catalyst of titanium type is used, condensation catalyst after the condensation polymerization and in polyester diol which is acquired inactivation is done, it is undesirable densely.

thermoplastic polyurethane which is acquired by inactivation doing condensation catalyst, being the high temperature, because melt residence while having done, decrease of blockiness of hard segment and soft segment which happen gradually is controlled, thermoplastic polyurethane start heat resistance, elastic recovery or other property which it has possessed is shown effectively regarding film which from resin composition is acquired with melt extrusion molding method.

【0012】

Method contact process of water being desirable inactivation is done condensation catalyst in polyester diol as method which, agitating with 80 - 150 deg C including water of 1 - 4 weight% vis-a-vis for example polyester diol. While in polyester diol through water vapor, method etc which is agitated with 100 - 150 deg C can be adopted.

In addition, it is possible, also with such as addition of kind of phosphorus compound which is used for catalyst inactivation of polyester generally to do the inactivation of condensation catalyst.

【0013】

本発明においては、高分子ジオールとして、上記ポリエステルジオールを単独で使うことが好ましいが、所望により、他の高分子ジオール(例えば、ポリカーボネートジオール、ポリエーテルジオール、上記ポリエステルジオール以外のポリエステルジオール等)を併用してもよい。

該他の高分子ジオールの使用量としては、高分子ジオール全体の 30 重量%以下であることが好ましい。

#### [0014]

本発明において使用される有機ジイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の、ポリウレタン製造で一般的に使用し得ることが知られている有機ジイソシアネートが例示される。

これらの中でも、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

#### [0015]

また本発明においては、鎖伸長剤として、ポリウレタン製造で一般的に使用し得ることが知られている鎖伸長剤を使用することができる。

該鎖伸長剤としては、イソシアネート基(-NCO)と反応し得る水素原子を分子中に少なくとも 2 個含有する分子量 300 以下の低分子化合物が好ましい。

その例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサンジオール、ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)テレフタレート、キシリレングリコール等のジオール類が挙げられる。

これらの鎖伸長剤は単独で、または、2 種以上を混合して使用される。

これらの鎖伸長剤の中でも、1,4-ブタンジオールが特に好ましい。

#### [0016]

ポリウレタンの製造に当たっては、高分子ジオールおよび鎖伸長剤が有している活性水素原子(すなわち、イソシアネート基と反応し得る水素原子)の全量に基づいて、活性水素原子 1 モル当たりのイソシアネート基のモル数が 0.90~1.30、好ましくは、0.95~1.30 になるような割合で、有機ジイソシアネートを使用するのが好ま

Regarding to this invention, uses above-mentioned polyester diol with alone as polymer diol, densely is desirable, but it is possible to jointly use other polymer diol (polyester diol etc other than for example polycarbonate diol, polyether diol, above-mentioned polyester diol) with desire.

As amount used of said other polymer diol, they are 30 weight % or less of polymer diol entirety, it is desirable densely.

#### [0014]

Regarding to this invention, organic diisocyanate which 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, toluene diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate, xylylene ジイソ sheaf ネット, it can use generally with hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexyl methane diisocyanate or other, polyurethane manufacture as organic diisocyanate which is used, densely is known is illustrated.

4, 4'-diphenylmethane diisocyanate is desirable even among these.

#### [0015]

In addition regarding to this invention, you can use chain extender which it can use generally with polyurethane manufacture as chain extender, densely is known.

As said chain extender, isocyanate group (-NCO) with hydrogen atom which can react at least two low-molecular weight compound of molecular weight 300 or below which is contained is desirable in molecule.

As example, you can list ethyleneglycol, propylene glycol, 1, 4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1, 4-bis (2-hydroxyethoxy) benzene, 1, 4-cyclohexanediol, bis ( $\beta$ -hydroxyethyl) terephthalate, xylylene glycol or other diols.

These chain extender are used with alone, or, mixing 2 kinds or more.

1 and 4-butanediol especially are desirable even in these chain extender.

#### [0016]

At time of production of polyurethane, number of moles of isocyanate group of active hydrogen atom per mole 0.90 - 1.30, at kind of ratio which becomes preferably, 0.95~1.30, using organic diisocyanate is desirable on basis of total amount of active hydrogen atom (hydrogen atom which can react with namely, isocyanate group) which polymer diol and chain extender have had.



しい。

【0017】

高分子ジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて熱可塑性ポリウレタンを製造する方法に関しては、熔融重合、溶液重合等の公知のウレタン化反応の技術を採用することができる。

なかでも、実質的に溶媒の不存在下で熔融重合することが好ましく、特に多軸スクリー型押出機を用いる連続熔融重合法が好ましい。

熔融重合温度は特に制限されないが、180 deg C 以上かつ 260 deg C 以下が好ましい。

【0018】

なお、重合過程または重合後に、着色剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐加水分解性向上剤、防黴剤等の各種添加剤、ガラス繊維、ポリエステル繊維等の各種繊維、マイカ、タルク等の無機物、各種カップリング剤等を適宜選択して添加してもよい。

【0019】

本発明で使用される熱可塑性ポリウレタンは、硬度(JIS-A)が 90 以下であることが重要である。

硬度が 90 以上であると、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性が不十分となる。

【0020】

本発明で使用される芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体は、5~50 重量%の芳香族ビニル化合物成分を含有し、かつメルトフローレート(200 deg C、5kg)が 30 以下である。

該ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物成分を主体とする重合体ブロックを 1 個以上、好ましくは 2 個以上含有し、さらに共役ジエン化合物成分を主体とする重合体ブロックを 1 個以上含有するものである。

該ブロック共重合体における芳香族ビニル化合物成分含有率が 50 重量%を越える場合、得られる熱可塑性樹脂組成物は、その中に分散する芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体粒子の粒子径が大きいため、弾性回復性、強度等が低下するので好ましくない。

また、芳香族ビニル化合物成分含有率が 5 重量%未満である場合は、熱可塑性樹脂組成物

and chain extender have had.

【0017】

polymer diol, organic diisocyanate and chain extender reacting, you can adopt technology of urethane forming reaction of melt polymerization, solution polymerization or other public knowledge in regard to method which produces thermoplastic polyurethane.

Even among them, melt polymerization it does substantially under absence of solvent, it is desirable densely, continuous melt polymerization method which uses the especially multishaft screw type extruder is desirable.

melt polymerization temperature especially is not restricted. 180 deg C or greater and 260 deg C or less is desirable.

【0018】

Furthermore, after polymerization step or polymerization, selecting the colorant, flame retardant, ultraviolet absorber, antioxidant, hydrolysis resistance improving agent, antifungal agent or other various additives; glass fiber, polyester fiber or other various fiber; mica, talc or other inorganic substance; various coupling agent etc appropriately, it is possible to add.

【0019】

As for thermoplastic polyurethane which is used with this invention, hardness (JIS-A) is 90 or below, it is important densely.

When hardness is 90 or greater, flexibility of thermoplastic resin composition which is acquired becomes insufficient.

【0020】

aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer which is used with this invention contains aromatic vinyl compound component of 5 - 50 weight%, at same time melt flow rate (200 deg C, 5 kg) is 30 or below.

said block copolymer one or more, preferably 2 or more contains polymer block which designates aromatic vinyl compound component as main component, furthermore it is something which polymer block which designates conjugated diene compound component as main component one or more is contained.

When aromatic vinyl compound ingredient content in said block copolymer exceeds 50 weight%, because as for thermoplastic resin composition which is acquired, particle diameter of aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer particle which is dispersed in that is large because, elastic recovery, intensity etc decreases it is not desirable.

In addition, when aromatic vinyl compound ingredient content is under 5 weight%, because thing or other

から形成されたフィルムの粘着性が増すことなどの不都合が生じるので好ましくない。

【0021】

そして、上記ブロック共重合体のメルトフローレート(200 deg C、5kg)が 30 を越えると、熱可塑性樹脂組成物中の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の分散状態が悪いためか、弾性回復性、強度および柔軟性が低下し、また製膜が困難になる。

得られる熱可塑性樹脂組成物の弾性回復性、強度、柔軟性および製膜性がとくに良好となる点から、芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体のメルトフローレートは 20 以下であることが好ましく、10 以下であることがより好ましい。

なお、メルトフローレートの下限について特に制限はないが、0.1 以上であることが望ましい。

【0022】

ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル化合物成分としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物から誘導される成分が挙げられる。

共役ジエン化合物成分としては、例えば、イソプレン、ブタジエン、1,3-ペンタジエン等の共役ジエン化合物から誘導される成分が挙げられる。

【0023】

本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、上記特定の構造を有する熱可塑性ポリウレタンと上記特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体との混合割合が、熱可塑性ポリウレタン/芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の重量比で 60/40 以上であることが重要である。

熱可塑性ポリウレタンの重量が、熱可塑性ポリウレタンと芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体との合計重量に対して 60 重量%未満の場合は、熱可塑性ポリウレタン単独の場合に比べて、弾性回復性、強度、耐熱性等の性質の低下が大きいので好ましくない。

弾性回復性、強度、耐熱性等の性質が特に良好となる観点において、熱可塑性ポリウレタン/芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の重量比は 70/30 以上であることが好まし

undesirable which tackiness of film which was formed from thermoplastic resin composition increases occurs it is not desirable.

【0021】

When and, melt flow rate (200 deg C, 5 kg) of above-mentioned block copolymer exceeds 30, the dispersed form of aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer in thermoplastic resin composition is bad because, elastic recovery, intensity and flexibility decrease, in addition film manufacture becomes difficult.

From point where elastic recovery, intensity, flexibility and film manufacturability of thermoplastic resin composition which is acquired especially become satisfactory, melt flow rate of the aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer is 20 or below, it is desirable densely, they are 10 or below, it is more desirable densely.

Furthermore, there is not especially restriction concerning lower limit of melt flow rate. 0.1 It is a or more, it is desirable densely.

【0022】

You can list component which is induced from for example styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, vinyl toluene or other aromatic vinyl compound as aromatic vinyl compound component which forms block copolymer.

As conjugated diene compound component, you can list component which is induced from for example isoprene, butadiene, 1, 3- pentadiene or other conjugated diene compound.

【0023】

Regarding thermoplastic resin composition of this invention, mixture fraction of thermoplastic polyurethane and above-mentioned specific aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer which possess the above-mentioned specific structure, is 60/40 or greater with weight ratio of the thermoplastic polyurethane/aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, it is important densely.

When weight of thermoplastic polyurethane, when it is under 60 weight% vis-a-vis the total weight of thermoplastic polyurethane and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, it is a thermoplastic polyurethane alone, comparing, because decrease of elastic recovery, intensity, heat resistance or other property is large, it is not desirable.

weight ratio of thermoplastic polyurethane/aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer is 70/30 or greater in viewpoint where elastic recovery, intensity, heat resistance or other property especially becomes satisfactory, it

い。

[0024]

なお、得られる樹脂組成物の性能面からは熱可塑性ポリウレタン/芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の重量比の上限に特に制限はない。

ただし、熱可塑性ポリウレタンが多すぎると経済的な面から本発明の趣旨にそぐわなくなるので、熱可塑性ポリウレタン/芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の重量比は 90/10 以下の範囲に止めることが望ましい。

[0025]

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性ポリウレタンと芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体とを使用する以外は、通常のポリマーブレンドの手法により製造することができる。

例えば、上記の熱可塑性ポリウレタンと芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体とを、樹脂材料の混合に通常用いられるような縦型または水平型の混合機を用いて所定の割合で予備混合した後、単軸または二軸の押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー等を用いて回分式または連続式で加熱下に混練することにより製造される。

なお、混合に際して、耐光性、耐熱性等を向上させるための安定剤、可塑剤、脂肪族アミドなどの滑剤、充填剤、帯電防止剤、顔料等の添加剤を、本発明の効果を損なわない量で添加してもよい。

[0026]

本発明の熱可塑性樹脂組成物からフィルムを製造する方法としては、インフレーション成形、Tダイ成形等の通常の溶融押出成形による製膜方法を採用することができる。

溶融押出成形の条件としては、好適なものを適宜選択し採用することができる。

[0027]

本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する上記特定の熱可塑性ポリウレタンと芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体とは、単純に溶融条件下に混合するだけで、熱可塑性ポリウレタンのマトリックス中に芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の微小な粒子が均一に分散し得る。

is desirable densely.

[0024]

Furthermore, from performance aspect of resin composition which is acquired there is not especially restriction in upper limit of weight ratio of the thermoplastic polyurethane/aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer.

However, when thermoplastic polyurethane is many, because from economic aspect it is not suited for gist of this invention, it stops weight ratio of thermoplastic polyurethane/aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer in range of 90/10 or below, it is desirable densely.

[0025]

Other than using thermoplastic polyurethane and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, it can produce thermoplastic resin composition of this invention, with technique of conventional polymer blend.

for example above-mentioned thermoplastic polyurethane and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, making use of mixer of kind of vertical type or horizontal type which, is usually used for mixture of the resin material it is produced by with batch system or continuous system kneading under heating the preparatory mixing after doing, making use of extruder, mixing roller, Banbury mixer etc of single screw or the twin screw at predetermined ratio.

Furthermore, light resistance, heat resistance etc it is possible to add stabilizer, plasticizer, aliphatic amide or other lubricant, filler, antistatic agent, pigment or other additive in order to improve, at quantity which does not impair effect of this invention at time of mixture.

[0026]

film manufacture method can be adopted with inflation molding, T-die molding or other conventional melt extrusion molding as method which produces film from thermoplastic resin composition of this invention.

As condition of melt extrusion molding, you can adopt to select preferred ones appropriately.

[0027]

Above-mentioned specific thermoplastic polyurethane and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer which form thermoplastic resin composition of this invention, just mixes to simple under melt condition, in matrix of thermoplastic polyurethane fine particle of aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer can disperse to the uniform.

したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物からフィルムを製造する場合には、製膜安定性が良好で、しかも薄膜化が可能である。

また得られたフィルムは、弾性回復性、耐熱性、強伸度および柔軟性に優れる。

【0028】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例においては、弾性回復率、強度、および柔軟性(風合い)を以下の方法により評価した。

【0029】

[弾性回復率] Tダイを使用し製膜した膜厚 50  $\mu$  m のフィルムより作製した試験片について、温度 23 deg C、湿度 65%RH の条件下に、引張速度 200mm/min で 200%伸長後、2 分間保持し、応力を除去した後、10 分後の戻りを測定した。

この試験結果に基づいて、弾性回復率を下記の式に従い算出した。

弾性回復率(%) =  $[L' - L]/L \times 100$

(但し、L: 初期の長さ、L': 応力除去した後 10 分後の長さ)

【0030】

[強度] Tダイを使用し製膜した膜厚 50  $\mu$  m のフィルムより作製した試験片について、引張速度 200mm/min、温度 23 deg C、湿度 65%RH の条件で引張試験を行うことにより、強伸度測定を行った。

【0031】

[柔軟性(風合い)] Tダイを使用し製膜した膜厚 50  $\mu$  m のフィルムについて、手の感触により下記の判定基準に従い柔軟性(風合い)を評価した。

○: ごわごわしたところがなく、ソフトである。

△: ややごわごわし、ややソフト感到欠けるが、伸縮フィルムとして実用的には問題ない。

×: ごわごわし、ソフト感到欠け、伸縮フィルムとして不適当である。

【0032】

なお実施例では、化合物を下記表 1 に示す略号で表記する。

Therefore, when film is produced from thermoplastic resin composition of this invention, film manufacture stability being satisfactory, furthermore making thin film is possible.

In addition film which is acquired is superior in elastic recovery, heat resistance, tenacity and flexibility.

[0028]

[Working Example(s)]

this invention is explained concretely below, with Working Example.

Regarding Working Example, elastic recovery ratio, intensity, and flexibility (texture) were appraised with method below.

[0029]

You used [elastic recovery ratio] T-die and under condition of temperature 23 deg C, humidity 65%RH, 200% extension later, 2 min you kept with strain rate 200 mm/min concerning test piece which is produced from film of film thickness 50  $\mu$  m which film manufacture is done, after removing stress, you measured return of 10 min later.

It calculated on basis of this test result, elastic recovery ratio in accordance with below-mentioned formula.

elastic recovery ratio (%) =  $[L' - L]/L \times 100$

(However, length, L': stress of L: initial stage after removing, length of 10 min later)

[0030]

You used [intensity] T-die and you measured tenacity by doing tensile test with condition of strain rate 200 mm/min, temperature 23 deg C, humidity 65%RH concerning test piece which is produced, from film of film thickness 50  $\mu$  m which film manufacture is done.

[0031]

[flexibility (texture)] T-die was used and flexibility (texture) was appraised concerning the film of film thickness 50  $\mu$  m which film manufacture is done, with feel of hand in accordance with below-mentioned criteria.

O: わ わ there is not a place where it does, it is a soft.

\*: it is lacking a little わ me, a little in soft feel, but there is not a problem in practical as extension and retraction film.

X: わ me, it becomes insufficient in soft feel, it is inadequate as extension and retraction film.

[0032]

Furthermore with Working Example, transcription it does with code which shows compound in below-mentioned Table

1.

【表 1】

[Table 1]

略号	化合物名
AD	アジピン酸
MP r G	2-メチル1, 3-プロパンジオール
ED	エチレングリコール
BD	1, 4-ブタンジオール
MDI	4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
SIS	スチレン-イソプレン-スチレン共重合体
SBS	スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体
St	スチレン

【0033】

[参考例 1](ポリエステルジオール A の製造)

MP r G108kg および AD146kg を反応器に仕込み、常圧下に窒素ガスを系内に通じながら、約 220 deg C の温度で、生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。

生成したポリエステルの酸価が 30 以下になった時点でテトライソプロピルチタネートを加え、200~100mmHg に減圧しながら重縮合反応を続けた。

酸価が 1.0 になった時点で真空ポンプにより徐々に真空度を上げて、反応を完結させた。

その結果、数平均分子量が 4000 のポリエステルジオール(これを「ポリエステルジオール A」と称する)を 205kg 得た。

【0034】

[参考例 2](ポリエステルジオール B の製造)

MP r G と AD を反応器に仕込み、参考例 1 と同様にエステル化反応および重縮合反応を行い、数平均分子量 2000 のポリエステルジオールを得た。

得られたポリエステルジオールを 100 deg C に加熱して 3 重量%の水を加え、同温度で 2 時間攪拌することにより、チタン触媒を失活させた後、減圧下に水を留去した。

この処理によりチタン触媒を失活させたポリエステルジオール(これを「ポリエステルジオール B」と称する)を得た。

【0035】

【0033】

[Reference Example 1 ] (Production of polyester diol A )

While inserting MPa rG108 kg and AD146 kg in reactor , nitrogen gas leading to inside of system under ambient pressure, while removing water which it forms with temperature of approximately 220 deg C, in outside the system, it did esterification reaction .

While with time point where acid number of polyester which it forms becomes 30 or below vacuum doing in 200 - 100 mmHg including the tetraisopropyl titanate, it continued condensation polymerization.

Increasing degree of vacuum gradually with time point where acid number becomes 1.0 due to vacuum pump , reaction it completed.

As a result, number-average molecular weight 205 kg acquired polyester diol (This is named "polyester diol A " with. ) of 4000.

【0034】

[Reference Example 2 ] (Production of polyester diol B )

MPa rG and AD were inserted in reactor , esterification reaction and the condensation polymerization were done in same way as Reference Example 1, polyester diol of number-average molecular weight 2000 was acquired.

Heating polyester diol which it acquires to 100 deg C, titanium catalyst it removed water after inactivation and under vacuum by agitating with the same temperature including water of 3 wt%, 2 hours.

polyester diol (This is named "polyester diol B " with. ) which titanium catalyst inactivation is done was acquired with this treatment.

【0035】

[参考例 3~5](ポリエステルジオール C、D および E の製造)

使用するジオールを、MPa rG と ED の混合ジオール(参考例 3)、MPa rG、ED と BD の混合ジオール(参考例 4)、または BD(参考例 5)に変更する以外は、参考例 1 と同様にエステル化反応および重縮合反応を行い、それぞれ数平均分子量 2000 のポリエステルジオールを得た。

得られたポリエステルジオールを参考例 2 と同様にしてチタン触媒を失活させた。

この処理によりチタン触媒を失活させたポリエステルジオール(これらをそれぞれ「ポリエステルジオール C、D および E」と称する)を得た。

これらのポリエステルジオールの組成を表 2 に示す。

[0036]

[表 2]

	ポリエステル ジオール	ジカルボ ン酸成分	ジ オール 成 (モル比)	数 平 均 分 子 量	重縮合触 媒の失活
参考例 1	A	AD	MPa rG	2000	失活なし
参考例 2	B	AD	MPa rG	2000	水失活
参考例 3	C	AD	MPa rG/ED (5/5)	2000	水失活
参考例 4	D	AD	MPa rG/ED/BD (5/3/2)	2000	水失活
参考例 5	E	AD	BD	2000	水失活

[0037]

[参考例 6]{ポリウレタン P の製造}

参考例 1 で得られたポリエステルジオール A、MDI および BD を、ポリエステルジオール A/MDI/BD のモル比が 1/3/2 となる割合で、かつこれらの総量が 300g/min になる速度で、定量ポンプにより、同軸方向に回転する二軸スクリュウ型押出機(30mm φ; L/D=36; シリンダー温度: ブロックごとに約 200 deg C から約 250 deg C の範囲で設定)に連続的に仕込み、連続熔融重合反応を行った。

生成した熱可塑性ポリウレタンの溶融物をストランド状で水中へ連続的に押出し、ついでペレタイザーで切断し、ペレットに成形した。

このペレットを 80 deg C で 20 時間除湿乾燥し、硬度(JIS-A)75 の熱可塑性ポリウレタン(これを

[Reference Example 3~5] (Production of polyester diol C, D and E)

diol which you use, mixed diol of MPa rG and ED (Reference Example 3), mixed diol of MPa rG, ED and BD (Reference Example 4), or other than modifying in BD (Reference Example 5), esterification reaction and condensation polymerization were done in the same way as Reference Example 1, polyester diol of respective number-average molecular weight 2000 was acquired.

titanium catalyst inactivation was done polyester diol which it acquires to similar to Reference Example 2.

polyester diol (These are named "polyester diol C, D and E" with respectively.) which titanium catalyst inactivation is done was acquired with this treatment.

composition of these polyester diol is shown in Table 2.

[0036]

[Table 2]

[0037]

[Reference Example 6] {Production of polyurethane P}

polyester diol A, MDI and BD which are acquired with Reference Example 1, at the ratio where mole ratio of polyester diol A/MDI/BD becomes with 1/3/2, with velocity where at same time these total weight become 300 g/min, were inserted in continuous in twin screw screw type extruder (30 mm; ph; from approximately 200 deg C it sets every L/D=36; cylinder temperature: block in range of approximately 250 deg C) which turns to coaxial direction due to the metering pump, continual melt polymerization reaction was done.

With strand to underwater in continuous extrusion, it cut off the melt of thermoplastic polyurethane which it forms next with pelletizer, formed in the pellet.

This pellet 20 hour demisting was dried with 80 deg C, hardness (JIS-A) 75 thermoplastic polyurethane (This is named

「ポリウレタン P」と称する)を得た。

[0038]

[参考例 7~10]{ポリウレタン Q~T)の製造}

ポリエステルジオール A の代わりに、参考例 2 で得られたポリエステルジオール B(参考例 7)、参考例 3 で得られたポリエステルジオール C(参考例 8)、参考例 4 で得られたポリエステルジオール D(参考例 9)、または参考例 5 で得られたポリエステルジオール E(参考例 10)を使用する以外は、参考例 6 と同様にして、連続熔融重合反応、ペレット化、除湿乾燥を行うことによって、熱可塑性ポリウレタン(これらをそれぞれ「ポリウレタン Q、R、S および T」と称する)を得た。

これらの熱可塑性ポリウレタンの硬度(JIS-A)はそれぞれ 75(ポリウレタン Q)、78(ポリウレタン R)、79(ポリウレタン S)および 82(ポリウレタン T)であった。

[0039]

[実施例 1]参考例 6 で得られた熱可塑性ポリウレタン P75 重量%に、スチレン成分含有率(以下「St 含有率」と略す)21 重量%、メルトフローレート(200 deg C、5kg)(以下「MFR」と略す)3 dg/min の SIS25 重量%を、25mmφ押出機(シリンダー温度およびダイス温度:205 deg C)で熔融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を製造した。

形成された熱可塑性樹脂組成物を T ダイより押出し、冷却ロールを通して巻き取ることによって、厚さ 50 μm のフィルムを得た。

なお、厚さ 20 μm まで薄膜化を試みたが、20 μm でも安定に製膜できた。

得られた厚さ 50 μm のフィルムを 25 deg C で 7 日間放置した後、弾性回復性、強度および柔軟性の評価を行った。

評価結果を表 3 に示す。

[0040]

[実施例 2~4]参考例 7~9 で得られた熱可塑性ポリウレタン Q~S75 重量%に、それぞれ、St 含有率 21 重量%、MFR(200 deg C、5kg)3 の SIS25 重量%を実施例 1 と同様に熔融混練し、フィルム化することにより、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 50 μm のフィルムを得た。

"polyurethane P " with. )of 75 was acquired.

[0038]

[Reference Example 7~10 ] {Production of polyurethane Q~T) }

In place of polyester diol A, polyester diol B which is acquired with Reference Example 2 (Reference Example 7 ),polyester diol C which is acquired with Reference Example 3 (Reference Example 8 ), polyester diol D which isacquired with Reference Example 4 (Reference Example 9 ), or other than using polyester diol E (Reference Example 10 ) which isacquired with Reference Example 5, by fact that continual melt polymerization reaction、 pelletizing、 demoisturizing drying isdone to similar to Reference Example 6, thermoplastic polyurethane (These are named "polyurethane Q、 R、 S and T " with respectively. ) was acquired.

hardness (JIS-A ) of these thermoplastic polyurethane respectively 75 (polyurethane Q ), 78 (polyurethane R ), 79 (polyurethane S ) and was82 (polyurethane T ).

[0039]

In thermoplastic polyurethane P75 weight% which is acquired with [Working Example 1 ] Reference Example 6, thermoplastic resin composition was produced styrene ingredient content (Below "St content " with you abbreviate. ) 21 weight%、 melt flow rate (200 deg C、 5 kg ) (Below "MFR " with you abbreviate. ) SIS25 weight% of 3 dg/min, by melt mixing doing with 25 mm diameter extruder (cylinder temperature and die temperature:205 deg C ).

By fact that thermoplastic resin composition which was formed is retractedthrough extrusion、 cooling roll from T-die, film of thickness 50 ;mu m wasacquired.

Furthermore, making thin film was tried to thickness 20 ;mu m, but with asmuch as 20;mu m film manufacture it was possible in stability.

film of thickness 50 ;mu m which it acquires 7 day afterleaving, you appraised elastic recovery、 intensity and flexibility with 25 deg C.

evaluation result is shown in Table 3.

[0040]

Respectively, St content 21 weight%、 MFR (200 deg C、 5 kg ) SIS25 weight% of 3 melt mixing was designated as thermoplastic polyurethane Q~S75 weight% which is acquired with [Working Example 2~4 ] Reference Example 7~9, in same way as the Working Example 1, film of thickness 50 ;mu m which consists of thermoplastic resin composition by film formation doing was acquired

得られた各フィルムを実施例 1 と同様に放置した後、評価を行い、表 3 に示す結果を得た。

なお、いずれの場合においても製膜性は安定していた。

【0041】

【実施例 5】参考例 7 で得られた熱可塑性ポリウレタン Q75 重量%に、St 含有率 28 重量%、MFR6 の SBS25 重量%を、実施例 1 と同様に熔融混練し、フィルム化することにより、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 50  $\mu$ m のフィルムを得た。

得られたフィルムを実施例 1 と同様に放置した後、評価を行い、表 3 に示す結果を得た。

製膜性は安定していた。

【0042】

【比較例 1】参考例 7 で得られた熱可塑性ポリウレタン Q50 重量%に、St 含有率 21 重量%、MFR(200 deg C、5kg)3 の SIS50 重量%を、実施例 1 と同様に熔融混練し、フィルム化することにより、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 50  $\mu$ m のフィルムを得た。

得られたフィルムを実施例 1 と同様に放置した後、評価を行い、表 3 に示す結果を得た。

なお、製膜性は不安定であった。

【0043】

【比較例 2】参考例 7 で得られた熱可塑性ポリウレタン Q75 重量%に、St 含有率 60 重量%、MFR(200 deg C、5kg)30 の SIS25 重量%を、実施例 1 と同様に熔融混練し、フィルム化することにより、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 50  $\mu$ m のフィルムを得た。

得られたフィルムを、実施例 1 と同様に放置した後、評価を行い、表 3 に示す結果を得た。

なお、製膜性は不安定であった。

【0044】

【比較例 3】参考例 10 で得られた熱可塑性ポリウレタン T75 重量%に、St 含有率 21 重量%、MFR(200 deg C、5kg)3 の SIS25 重量%を、実施

composition by film formation doing, was acquired.

Each film which it acquires after leaving in same way as the Working Example 1, you appraised, you acquired result which is shown in the Table 3.

Furthermore, film manufacturability stabilized in which.

【0041】

In thermoplastic polyurethane Q75 weight% which is acquired with [Working Example 5] Reference Example 7, SBS 25 weight% of the St content 28 weight%, MFR 6 was done, melt mixing in same way as Working Example 1, film of thickness 50  $\mu$ m which consists of thermoplastic resin composition by the film formation doing, was acquired.

film which it acquires after leaving in same way as the Working Example 1, you appraised, you acquired result which is shown in the Table 3.

film manufacturability stabilized.

【0042】

In thermoplastic polyurethane Q50 weight% which is acquired with [Comparative Example 1] Reference Example 7, St content 21 weight%, MFR (200 deg C, 5 kg) the SIS50 weight% of 3 was done, melt mixing in same way as Working Example 1, film of thickness 50  $\mu$ m which consists of thermoplastic resin composition by the film formation doing, was acquired.

film which it acquires after leaving in same way as the Working Example 1, you appraised, you acquired result which is shown in the Table 3.

Furthermore, film manufacturability was unstable.

【0043】

In thermoplastic polyurethane Q75 weight% which is acquired with [Comparative Example 2] Reference Example 7, St content 60 weight%, MFR (200 deg C, 5 kg) the SIS25 weight% of 30 was done, melt mixing in same way as Working Example 1, the film of thickness 50  $\mu$ m which consists of thermoplastic resin composition by film formation doing, was acquired.

film which it acquires, after leaving in same way as the Working Example 1, you appraised, you acquired result which is shown in the Table 3.

Furthermore, film manufacturability was unstable.

【0044】

In thermoplastic polyurethane T75 weight% which is acquired with [Comparative Example 3] Reference Example 10, St content 21 weight%, MFR (200 deg C, 5 kg) the SIS25



例 1 と同様に熔融混練し、フィルム化することにより、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 50  $\mu$ m のフィルムを得た。

得られた各フィルムを実施例 1 と同様に放置した後、評価を行い、表 3 に示す結果を得た。

なお、製膜性は不安定であった。

【0045】

【表 3】

	ポリ ウレ タン	ブロック共重合体		ポリウレタン ／ブロック共 重合体混合比 (重量比)	弾性 回復 率 (%)	強度 (kgf/ cm <sup>2</sup> )	柔軟性
		種類	St 含有率 (wt%) MFR (dg/ min)				
実施例 1	P	SIS	21 3	75／25	91	410	○
実施例 2	Q	SIS	21 3	75／25	96	480	○
実施例 3	R	SIS	21 3	75／25	95	460	○
実施例 4	S	SIS	21 3	75／25	93	470	○
実施例 5	Q	SBS	28 6	75／25	94	450	○
比較例 1	Q	SIS	21 3	50／50	85	200	×
比較例 2	Q	SIS	60 30	75／25	82	160	×
比較例 3	T	SIS	21 3	75／25	83	220	×

【0046】

上記表 3 から、本発明にしたがう実施例 1~5 の熱可塑性樹脂組成物は、弾性回復性、強度および柔軟性(風合い)に優れるフィルムを与え、とりわけ、重縮合触媒の失活処理が施されたポリエステルジオールを使用して製造された熱可塑性ポリウレタンを用いた実施例 2~5 では、フィルムの弾性回復性、耐熱性および強伸度が一層良好となることがわかる。

これに対して、本発明とは相違する比較例 1~3 の熱可塑性樹脂組成物からは、弾性回復性、強度および柔軟性(風合い)に劣るフィルムしか得られず、製膜性も不安定であることがわかる。

【0047】

【発明の効果】

本発明によれば、熱可塑性ポリウレタンが有する優れた弾性回復性、強度および柔軟性を有する熱可塑性樹脂組成物が提供される。

該熱可塑性樹脂組成物は、芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体が熱可塑性ポリ

weight% of 3 was done, melt mixing in same way as Working Example 1, film of thickness 50  $\mu$ m which consists of thermoplastic resin composition by the film formation doing, was acquired.

Each film which it acquires after leaving in same way as the Working Example 1, you appraised, you acquired result which is shown in the Table 3.

Furthermore, film manufacturability was unstable.

【0045】

【Table 3】

【0046】

From above-mentioned Table 3, thermoplastic resin composition of Working Example 1~5 which you follow this invention gives film which is superior in the elastic recovery, intensity and flexibility (texture), using polyester diol where especially, inactivating treatment of condensation catalyst is administered, with Working Example 2~5 which uses thermoplastic polyurethane which is produced, elastic recovery, heat resistance and tenacity of film more becomes satisfactory, understands densely.

Vis-a-vis this, this invention, only film which is inferior to the elastic recovery, intensity and flexibility (texture) it is acquired from thermoplastic resin composition of Comparative Example 1~3 which differs, also film manufacturability is unstable, understands densely.

【0047】

【Effects of the Invention】

According to this invention, thermoplastic resin composition which possesses the elastic recovery, intensity and flexibility which thermoplastic polyurethane has and is superior is offered.

said thermoplastic resin composition is inexpensive from fact that aromatic vinyl compound-conjugated diene block

ウレタンに配合されていることから、熱可塑性ポリウレタン単独と比較して安価である。

本発明のフィルムは、上記熱可塑性樹脂組成物の特長を効果的に発揮し、伸縮性フィルムとして有用である。

copolymer is combined in thermoplastic polyurethane, by comparison with thermoplastic polyurethane alone.

film of this invention shows feature of above-mentioned thermoplastic resin composition in effective, it is useful as stretchability film.